

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-225643

(43)Date of publication of application : 03.09.1996

(51)Int.Cl. C08G 64/30

(21)Application number : 07-325925

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.12.1995

(72)Inventor : KOMIYA KYOSUKE  
AMINAKA MUNEAKI  
KAWAKAMI YOSHIFUMI

(30)Priority

Priority number : 06314960 Priority date : 19.12.1994 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF AROMATIC POLYCARBONATE BY USING GUIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce, stably for a long time, a high-quality aromatic polycarbonate which has excellent sealing properties under a high vacuum, has a high content of terminal hydroxyl groups, and undergoes little discoloration through melt polycondensation at a high polymerization rate using an apparatus which is easy to maintain.

CONSTITUTION: An aromatic polycarbonate prepolymer in which the molar ratio of terminal hydroxyl groups to terminal aryl carbonate groups is 50/50 to 100/0 is polymerized in a molten state while dropping the same along a guide from a perforated plate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3522028

[Date of registration] 20.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-225643

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup> C 0 8 G 64/30	識別記号 N P U	庁内整理番号 F 1 C 0 8 G 64/30	技術表示箇所 N P U
--	---------------	--------------------------------	-----------------

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平7-325825	(71) 出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日 平成7年(1995)12月14日	(72) 発明者 小宮 勉介 岡山県倉敷市瀬田3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願平6-314960	(72) 発明者 網中 宗明 岡山県倉敷市瀬田3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
(32) 優先日 平6(1994)12月19日	(72) 発明者 河上 佳史 岡山県倉敷市瀬田3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国 日本 (J P)	

(54) 【発明の名称】 ガイドを有する芳香族ポリカーボネートの製造法

(57) 【要約】

【課題】 熔融重合により、高真空下でのシール性に優れ、かつメンテナンスも容易な装置で、長期間安定に、多くの末端ヒドロキシ基を有する、着色の少ない高品質な芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で製造する。

【解決手段】 ヒドロキシ末端基とアリアルカーボネート基のモル比が50:50から100:0の末端基割合を有する芳香族ポリカーボネートプレポリマーを多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させる製造法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端ヒドロキシ基と末端アリールカーボネート基のモル比が50:50から100:0である芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、溶融状態で多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させる事

を特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造法。

【請求項2】 末端ヒドロキシ基と末端アリールカーボネート基のモル比が50:50から100:0である芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、溶融状態で多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させ、落

下させた重合体の一部または全部を循環させて該多孔板から再びガイドに沿わせて落下させながら重合させる事

を特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造法。

【請求項3】 末端ヒドロキシ基と末端アリールカーボネート基のモル比が50:50から100:0である芳香族ポリカーボネートプレポリマーを連続的に供給し、溶融状態で多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させ、落下させた重合体の一部を循環させて該多孔板から再びガイドに沿わせて落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出す事

を特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造法。

【請求項4】 芳香族ポリカーボネートプレポリマーの数平均分子量が300~20000の範囲である請求項1、2または3記載の芳香族ポリカーボネートの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、芳香族ポリカーボネートの製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々研究が行われている。その中で、有機溶媒の存在下、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAと云う。)のアルカリ水溶液とホスゲンとを反応させる界面重縮合法は公知である。この方法で用いる有機溶媒はハロゲン系有機溶媒であり、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどが用いられるが、特に塩化メチレンが主に用いられる。しかしながら、この方法では得られるポリマーから該有機溶媒を完全に除去することが難しく、残留する有機溶媒由来のハロゲンによる金型腐食や着色などが起こり、後の用途に好ましくない影響を与える。

【0003】一方、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリ

ールカーボネートとから、芳香族ポリカーボネートを製造する方法としては、例えば、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートを溶融状態でエステル交換し、副生するフェノールを抜き出しながら重合する溶融重縮合法が公知である。溶融重縮合法は、界面重縮合法と異なり、溶媒を使用しないなどの利点がある一方、重合が進行すると共にポリマーの粘度が上昇し、副生するフェノールなどを効率よく系外に抜き出す事が困難になり、重合度を上げにくくなるという本質的な問題があった。

【0004】従来、芳香族ポリカーボネートを製造するため、溶融重縮合法の重合器としては、種々の重合器が知られている。攪拌槽を備えた槽型の重合器を用いる方法は一般に広く知られている。しかしながら、攪拌槽型の重合器は容積効率がよく、シンプルであるという利点を有するが、小スケールでは効率的に重合を進めることができるものの、工業的規模では、上述したように重合の進行と共に副生するフェノールを効率的に系外に抜き出す事が困難となり、重合度を上げにくくなるという問題を有している。

【0005】すなわち、大スケールの攪拌槽型の重合器は、通常、蒸発面積に対する液容量の比率が小スケールの場合に比べて大きくなり、いわゆる液深が大きな状態となる。この場合、重合度を高めていくために真空度を高めていっても、攪拌槽の下部は差圧により実質上高い圧力で重合される事になり、フェノール等は効率的に抜けにくくなるのである。

【0006】この問題を解決するため、高粘度状態のポリマーからフェノール等を抜き出すための工夫が種々なされている。例えば特公昭50-19800号公報では、ベント部を有するスクリュウ型重合器が、また特公昭53-5718号公報では、薄膜蒸発型反応器、例えばスクリュウ蒸発器や遠心薄膜蒸発器等が記載されており、さらに特開平2-153923号公報では、薄膜型蒸発装置と槽型攪拌重合槽を組み合わせて用いる方法が示されている。攪拌槽型も含め、これらの重合器が共通して有する欠点は、重合器本体に回転駆動部分があり、高真空下で重合が実施される場合には、この駆動部分を完全にシールする事ができないため微量の膜系の漏れ込みを防止できず、製品の着色が避けられない事であった。膜系の漏れ込みを防ぐ為にシール液を使用する場合

には、シール液の混入が避けられず、やはり製品品質の低下は避けられなかった。また、運転当初のシール性が高い場合でも、長時間運転を続ける間にシール性は低下するなど、メンテナンス上の問題も深刻であった。

【0007】ところで、本体に回転駆動部分を有せず、多孔板から落下させながら重合させる方法は、芳香族ポリカーボネート以外の樹脂の製造法としては知られている。例えば米国特許第3110547号明細書では、ポリエステルを真空中へ糸状に落下させて、所望の分子量のポリエステルを製造する方法が開示されている。該明

細書では、落下させた糸を再び循環させるとポリエステル  
の品質を低下させるため、循環せずにワンパスで重  
合を完了させている。しかしながら、この様な方法に関  
しては、多くの欠点が指摘されている。例えば特公昭4  
8-8355号公報には、紡糸口金から真空中に紡糸し  
ながら重重合する方法に関し次の記載がある。繊維形成  
能が充分大きいものを供給しないと反応器中で重合中の  
糸条が切断し易く、重合物の品質変動が激しくなる。  
糸条から飛散する低分子量の重合物が口金面を汚染し、  
糸条が口金から真下に射出する事が困難となり、接触し  
て切れたり束集して太い繊維状に流下して反応を妨害す  
る。また、監視窓がくもり易く、監視が困難となり、そ  
のため口金の交換時期を失し易い。なお、該公報では、  
ポリエステルとポリアミドの製法として、反応容器内に  
垂直に配置した多孔質物体に沿ってポリマーを流下させ  
ながら重合させる方法が記載されているが、芳香族ポリ  
カーボネートについては全く記載されていない。

【0008】また、重合法ではないが重合生成物に残存  
するモノマーを除去する方法として、ラクトム重合生成  
物を多孔板から糸条に落下せしめる方法が米国特許第2  
719776号明細書に記載されている。しかしなが  
ら、この方法にも多くの欠点が指摘されている。例え  
ば、特開昭53-17589号公報では、米国特許第2  
719776号明細書の方法について次の不都合が指摘  
されている。揮発分の蒸発が少ない場合は糸条物を形成  
させる事ができても、蒸発が多い場合は、糸条物が発泡  
するようになり、順調な運転は難しい。糸条物を形成さ  
せるためには比較的狭い範囲の特定の粘度を有する物質  
にしか適用できない。塔内に不活性ガス等を導入する場合、  
気流の乱れによって近隣の糸条物同士が接触集合す  
る。なお、特開昭53-17589号公報では、これらの  
不都合を解決するために、縦方向に線状支持体をもう  
け、これに沿わせて高粘度物を流下させる方法を、ポリ  
エチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート  
の様なポリエステル類、ナイロン6、ナイロン66の様な  
ポリアミド類を対象に提案しているが、芳香族ポリカ  
ーボネートについては記載されていない。

【0009】また、特公平4-14127号公報ではポリ  
エステルの連続重合法について、落下させながら重  
重合を行う二つの方法、すなわち、紡糸口金から紡糸す  
る方法、スリットから膜状にして押し出しながら重合さ  
せる方法のいずれもが重合合を進行させ難い事が記載さ  
れている。また該公報には、スリット状供給口から少な  
くとも2本のワイヤ間に薄膜状に保持して、縦方向にワ  
ンパスで移動させることにより連続重合させる方法が  
提案されている。該公報においてももちろん、芳香族ポ  
リカーボネートに関しては全く記載されていない。

【0010】以上述べたように、多孔板から落下させな  
がら重合させる方法、ポリエステルやポリアミドの製  
造方法としては知られているものの芳香族ポリカーボネ  
ートの製造法としては全く知られていない。また、ポリ  
エステルやポリアミドの製造法としては、落下させなが  
ら重合する方法は、孔の開塞等多くの欠点が指摘されて  
いた。

【0011】ところで、芳香族ポリカーボネートは種々  
のポリマーとのポリマーアロイ用の樹脂として優れた素  
材である。特に多くの末端ヒドロキシル基を含有する芳  
香族ポリカーボネートはその末端反応性を生かし、末端  
変換などの手法により更に他樹脂との相溶性をコントロ  
ールできるため、ポリマーアロイ用の樹脂として有用で  
ある。しかしながら、熔融重合法において多くの末端  
ヒドロキシル基を含有する芳香族ポリカーボネートを製  
造しようとする場合には、重合時に特に着色しやすくな  
るため、着色のない高品質な芳香族ポリカーボネート製  
品を得ることはできなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熔融重合  
法により多くの末端ヒドロキシル基を有する芳香族ポリ  
カーボネートを製造するに際し、高真空下でのシール性  
に優れ、かつメンテナンスも容易な装置で、長期間安定  
に、着色の少ない高品質な芳香族ポリカーボネートを高  
い重合速度で製造する方法を提供する事を目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題  
を解決するため鋭意検討を進めた結果、特定の製造方法  
で重合を行う事によりその目的を達成できる事を見いだ  
し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明  
は、(1)末端ヒドロキシル基と末端アリールカーボネ  
ート基のモル比が50:50から100:0である芳香  
族ポリカーボネートプレポリマーを、熔融状態で多孔板  
からガイドに沿わせて落下させながら重合させる事を特  
徴とする芳香族ポリカーボネートの製造法、(2)末端  
ヒドロキシル基と末端アリールカーボネート基のモル比  
が50:50から100:0である芳香族ポリカーボネ  
ートプレポリマーを、熔融状態で多孔板からガイドに沿  
わせて落下させながら重合させ、落下させた重合体の一  
部または全部を循環させて該多孔板から再びガイドに沿  
わせて落下させながら重合させる事を特徴とする芳香族  
ポリカーボネートの製造法、(3)末端ヒドロキシル基  
と末端アリールカーボネート基のモル比が50:50か  
ら100:0である芳香族ポリカーボネートプレポリマ  
ーを連続的に供給し、熔融状態で多孔板からガイドに沿  
わせて落下させながら重合させ、落下させた重合体の一  
部を循環させて該多孔板から再びガイドに沿わせて落下  
させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを連続的  
に抜き出す事を特徴とする芳香族ポリカーボネートの製  
造法、(4)芳香族ポリカーボネートプレポリマーの数  
平均分子量が300~20000の範囲である(1)、  
(2)または(3)記載の芳香族ポリカーボネートの製  
造法、(5)多孔板からガイドに沿わせて落下させる高

さが、0.3m以上である(1)、(2)、(3)または(4)記載の芳香族ポリカーボネートの製造法、を提供するものである。

【0014】前記したように、本体に回転駆動部分を有しないタイプの重合器は、ポリカーボネート以外の樹脂を重合するための重合器としては種々知られているが、芳香族ポリカーボネートの熔融重合反応は、ポリエステルやポリアミドの熔融重合反応とは大きく異なるので、ポリアミドやポリエステルの製造のための高粘度用の重合器を芳香族ポリカーボネートの製造法に適用することは難しい。ポリアミド、ポリエステルと芳香族ポリカーボネートの大きな相違は次の通りである。第一に、熔融重合の重合器設計において重要な因子となる熔融粘度が芳香族ポリカーボネートの場合極端に高い。すなわち、ポリアミド、ポリエステルにおける重合後期の熔融粘度が重合温度条件下で通常数百から数千ポイズであり、3000ポイズを超えることはほとんどないのに対し、芳香族ポリカーボネートの重合後期の熔融粘度は数万ポイズにまで達する。第二に、ポリアミド、ポリエステル、芳香族ポリカーボネートの熔融重合はいずれも平衡反応であるが、平衡定数がそれぞれ大きく異なっている。通常、ポリアミドの平衡定数が $10^3$ オーダー、ポリエステルの平衡定数が約1であるのに対し、芳香族ポリカーボネートの平衡定数は $10^{-3}$ オーダーであり、同じ重合反応であっても芳香族ポリカーボネートの場合平衡定数が極めて小さい。平衡定数が小さいという事は、副成分を系外に、より効率的に抜き出すと重合が進行しなくなる事を意味する。従って、芳香族ポリカーボネートの反応は、ポリエステルやポリアミドの反応よりはるかに効率的に副成分を系外に抜き出す必要があり、熔融粘度が高い芳香族ポリカーボネートではこのことは極めて困難である。

【0015】ところが、本発明によれば驚くべき事に従来ポリエステルやポリアミド類の紡糸等で、落下させながら重合する方法の問題点を全く生じさせずに芳香族ポリカーボネートを重合できる事が明らかとなった。すなわち、糸条の切断による品質のばらつきは全くないので、高品質の芳香族ポリカーボネートが安定に製造できる。その上、低分子量の縮合物による口金の汚染も全く生じないため、糸条が真下に射出するのを阻害することもなく、口金の交換等のための運転停止をする事もない。従って、非常に長期間安定に運転する事ができる。

【0016】芳香族ポリカーボネートの熔融重合反応における現象と、ポリエステルやポリアミドの反応における現象とのこれらの明かな相違の理由については明確ではない。ただし、口金の汚染が全く起こらない事については、おそらく、芳香族ポリカーボネートの反応においては副生するフェノール類により低分子量の縮合物が効果的に洗浄され、水や、エチレングリコール等を副生するポリアミドやポリエステルの反応とは根本的に異な

るためではないかと推察されるが、かかる効果はポリエステルやポリアミドの重合反応からは全く予見され得ないものであった。

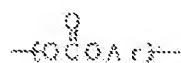
【0017】また、本発明の、多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させる方法は、必ずしも重合器の気相部に回転駆動部を持つ必要がなく、高真空下でのシール性に優れており、メンテナンスも容易であり、しかも無色透明の高品質な芳香族ポリカーボネートを製造できることが明らかになった。すなわち、本発明の製造方法を用いる事によって、従来芳香族ポリカーボネートの熔融重合を行う際に生じた、先に述べた如き問題点は全て解決できるのである。

【0018】更に、従来の熔融重合法による芳香族ポリカーボネートの製造法では、前述したように末端ヒドロキシ基の割合が高い芳香族ポリカーボネートを着色させずに製造することができなかったのであるが、驚くべき事に本発明の製造法によれば、従来の方法に比べて、極端に濡れ込む酸素の量を制限することができるため、末端ヒドロキシ基の割合を高くしても着色させずに芳香族ポリカーボネートを製造することができる。この理由は明らかではないが、本発明の場合酸素の濡れ込みを極めて少なくできること、攪拌等によるシェアーがかからないことなどが要因として推定できる。

【0019】以下に本発明について詳細に説明する。本発明の芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、通常下記化1に示す繰り返し単位からなっている。

【0020】

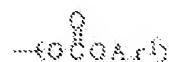
【化1】



【0021】(式中、Arは2価の芳香族基を表す。)その末端基は芳香族基に直結したヒドロキシ基( $\sim\text{OH}$ )または下記化2に示すアリールカーボネート基からなっている。

【0022】

【化2】

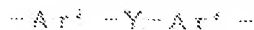


【0023】(式中、Ar'は1価の芳香族基を表す。)

本発明の芳香族ポリカーボネートプレポリマーにおいて、ArおよびAr'は単一種類のものからなるものであっても良いし、2種類以上のものからなるものであっても良い。本発明において用いられる芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、末端ヒドロキシ基と末端アリールカーボネート基のモル比が50:50から100:0の範囲にあるものである。末端ヒドロキシ基の割合がこの範囲よりも小さくなると、得られる芳香族ポリカーボネートの末端ヒドロキシ基の割合が少なくなるため、ポリマーアロイ用の芳香族ポリカーボネートとして

は好ましくない。通常、この範囲内にある芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いることにより、得られる芳香族ポリカーボネートの末端アリアルカーボネート基に対する末端ヒドロキシル基の割合は、50/50以上にすることができる。

【0024】また、後述するようにヒドロキシル基とアリアルカーボネート基以外の基として、例えばエチルカーボネート基を含む場合には、上述の比のアリアルカーボネート基をアリアルカーボネート基とエチルカーボネート基の和に置き換える。芳香族基 $A_{r'}$ は、好ましくは例えば、次式で表されるものである。



(式中、 $A_{r'}$  および  $A_{r'}$  は、各々独立にそれぞれ炭素数5～70を有する2価の炭素環式または複素環式芳香族基を表し、Yは炭素数1～30を有する2価のアルカン基を表す。)

2価の芳香族基 $A_{r'}$ 、 $A_{r'}$ において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。

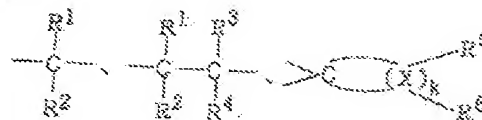
【0025】複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1ないし複数の環形成酸素原子または硫黄原子または窒素原子を有する芳香族基を挙げる事ができる。2価の芳香族基 $A_{r'}$ 、 $A_{r'}$ は、例えば、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のピフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここで

置換基は前述のとおりである。

【0026】2価のアルカン基Yは、例えば、下記化3で示される有機基である。

【0027】

【化3】

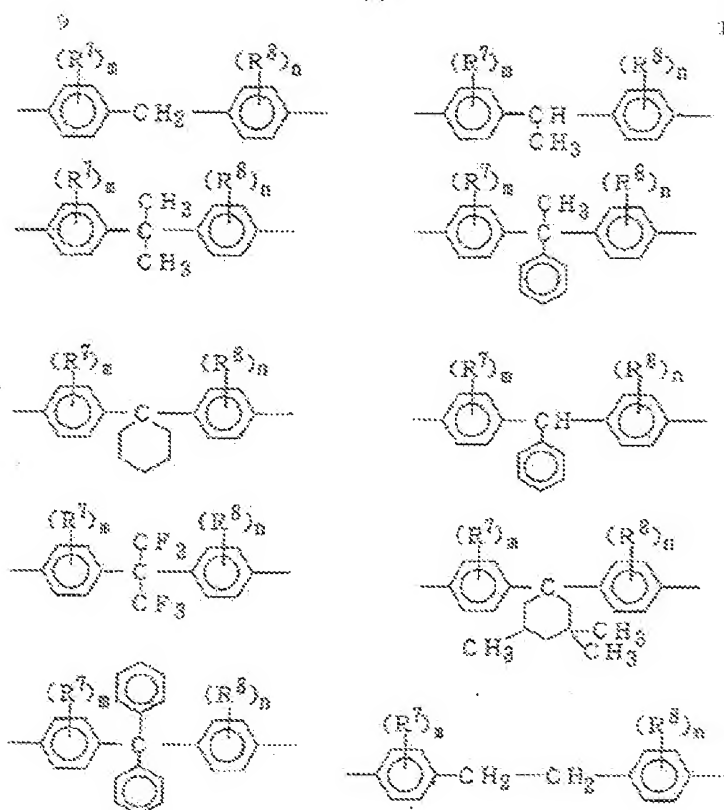


【0028】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、各々独立に水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基、環構成炭素数5～10の炭素環式芳香族基、炭素数6～10の炭素環式アラルキル基を表す。kは3～11の整数を表し、 $R^5$ および $R^6$ は、各Xについて個々に選択され、お互いに独立に、水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、Xは炭素を表す。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ において、一つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない範囲で他の置換基、例えばハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

このような2価の芳香族基 $A_{r'}$ としては、例えば、下記化4で示されるものが挙げられる。

【0029】

【化4】



【0030】(式中、 $R^7$ 、 $R^8$  は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェニル基であって、 $m$ および $n$ は1～4の整数で、 $m$ が2～4の場合には各 $R^7$ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 $n$ が2～4の場合には各 $R^8$ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

さらに、2個の芳香族基 $Ar$ は、次式で示されるものであってもよい。

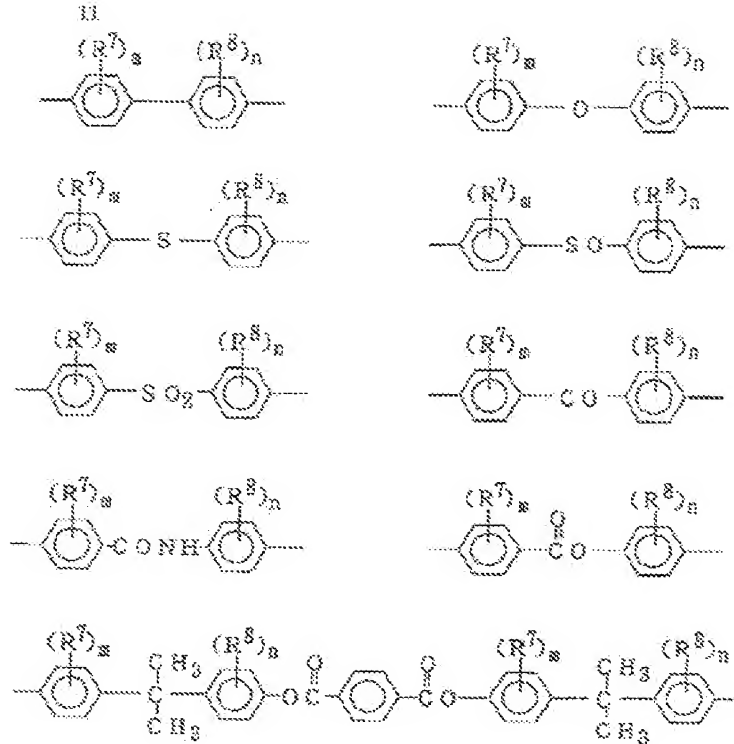
【0031】 $-Ar^1-Z-Ar^2-$

(式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は前述の通りで、 $Z$ は単結合、または $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON(R^9)-$ などの2価の基を表す。ただし、 $R^9$ は前述のとおりである。)

30 このような2価の芳香族基としては、例えば、下記化5で示されるものが挙げられる。

【0032】

〔化5〕

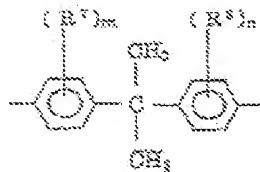


【0033】(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $m$ および $n$ は、前述のとおりである。)

さらに、2種の芳香族基 $Ar$ の具体例としては、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のナフチレン、置換または非置換のピリジレン等が挙げられる。ここで置換基は前述のとおりである。本発明の芳香族ポリカーボネートプレポリマーにおいて特に好ましいのは、ビスフェノールA及び置換ビスフェノールAの残基である下記化6で示される基が $Ar$ 全体の85～100モル%含んでいる場合である。

【0034】

【化6】



【0035】(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $m$ および $n$ は、前述

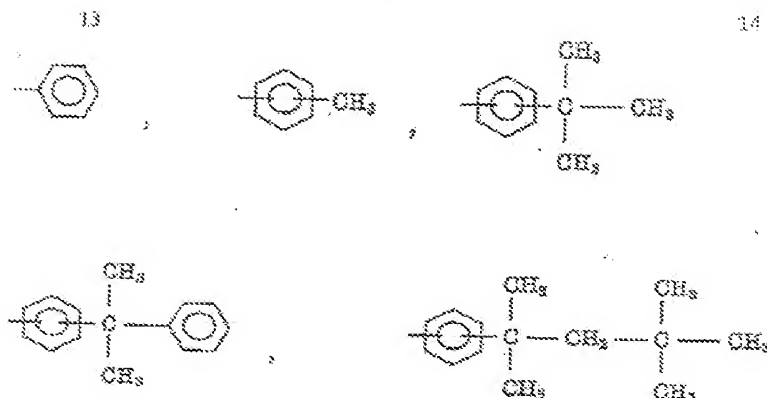
のとおりである。)

なお、本発明において用いられるプレポリマーは、 $Ar$ 全体に対して約0.01～3モル%の範囲内で、3種の芳香族基を含んでも良い。また、前記アリールカーボネート基における $Ar^1$ は、1種の炭素環式または雜素環式芳香族基を表すが、この $Ar^1$ において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。

【0036】1種の芳香族基 $Ar^1$ の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基を挙げる事ができる。これらは、上述の1種以上の置換基で置換されたものでも良い。好ましい $Ar^1$ としては、例えば、下記化7などが挙げられる。

【0037】

【化7】



【0038】本発明で用いられる芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、数平均分子量が通常300～20000のものである。本発明の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの合成法としては特に限定されるものではない。このような製造方法としては、例えば次のような方法が挙げられる。

① 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとのエステル交換法を用いる方法。

② 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとをモル比(1:2～2:1)の範囲で反応させて、末端基が主としてヒドロキシル基からなる芳香族ポリカーボネートオリゴマーをあらかじめ製造しておき、該オリゴマーとジアリールカーボネートとのエステル交換法を用いる方法。

③ 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとをモル比(1:1、2～1:2の範囲)で反応させて、末端基が主としてアリールカーボネート基からなる芳香族ポリカーボネートオリゴマーをあらかじめ製造しておき、該オリゴマーと芳香族ジヒドロキシ化合物との

エステル交換法を用いる方法。

④ 前記界面重縮合法において、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、過剰量のホスゲン及び芳香族モノジヒドロキシ化合物(分子量調節剤)とを反応させて得られる、末端基が主としてアリールカーボネート基からなる芳香族ポリカーボネートオリゴマーをあらかじめ製造しておき、該オリゴマーと芳香族ジヒドロキシ化合物との

エステル交換法を用いる方法。

【0039】①、②、③のエステル交換法の際、別途分子量調節剤を存在させる事も可能である。前記①、②、③の方法によって、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造した場合には、これらのプレポリマー中には、実質的に塩素化合物を含まないようにすることは容易であり、このようなプレポリマーから得られた芳香族ポリカーボネートは、実質的に塩素化合物を含まない高品質なものとなることができる。

【0040】また、前記④、⑤の方法のように、ホスゲ

ン等を使用した場合であっても、本発明に使用する芳香族ポリカーボネートプレポリマーや芳香族ポリカーボネートオリゴマーが、比較的低分子量の時は、塩素化合物を分解除去するのは容易であるので、これらのプレポリマーやオリゴマー中には塩素化合物を実質的に含まない高純度のものにすることができる。従って、これらの方法を用いても、得られる芳香族ポリカーボネートは、実質的に塩素化合物を含まない高品質なものとなることができる。

【0041】なお、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの原料として用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とは、次式で表されるものである。



(式中、Arは前記の通りである。)

また、ジアリールカーボネートとは、下記化8で表されるものである。

【0042】

【化8】

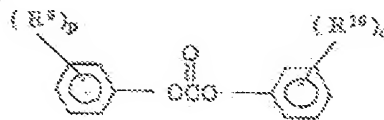


【0043】(式中、Ar<sup>1</sup>は前記の通りである。)

ジアリールカーボネートの代表的な例としては、下記化9で表される置換又は非置換のジフェニルカーボネート類を挙げることができる。

【0044】

【化9】



【0045】(式中のR<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10を有するアルキル基、炭素数1～10を有するアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基又はフェニル基を示し、p及びqは1～5の整数で、pが2以上の場合には各R<sup>9</sup>はそれぞれ異なるものであってもよいし、qが2以上の場合には各R<sup>10</sup>はそれぞれ異なるものであってもよい。)

このジフェニルカーボネート類の中でも、ジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジ-イソブチルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特に最も簡単な構造のジアリールカーボネートであるジフェニルカーボネートが好適である。

【0046】これらのジアリールカーボネート類は単独で用いても良いし、2種以上を組合せて用いても良いが、2種以上を用いると反応系が複雑になりあまり利点がないので、対称型のジアリールカーボネート1種を用いるのが良い。なお、エステル交換法及び界面縮合法において用いられる分子置換剤としては、次式で表される芳香族モノヒドロキシ化合物等が挙げられる。

【0047】 $\text{Ar}^1-\text{OH}$

( $\text{Ar}^1$  は前記の通りである。)

好ましい芳香族モノヒドロキシ化合物としては、例えばフェノール、*o*-, *m*-, *p*-クレゾール、2-, 6-キシレノール、*p*-イソブチルフェノール、*p*-オクチルフェノール（オクチル基は各種）などを用いることができる。

【0048】また、これらの芳香族モノヒドロキシ化合物とともに、ほかの分子置換剤、例えばメタノール、エタノールなどの一価アルコール類；メチルクロロホーメイト、シクロヘキシルクロロホーメイトなどのハロホーメイト類；メチルメルカプタン、エチルメルカプタンなどの一価チオール類；メチルクロロチオホーメイト、エチルクロロチオホーメイトなどの一価ハロチオホーメイト類；酢酸、プロピオン酸、安息香酸、酢酸ナトリウム、無水酢酸、アセチルクロリド、プロピオンクロリドなどのモノカルボン酸やその誘導体などを併用することもある。さらに、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、5モル%以下の二塩基酸やその反応性誘導体を添加し、反応させることも有効である。

【0049】該二塩基酸やその反応性誘導体は、脂肪族、芳香族、脂環式のいずれのものであってもよく、具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタリン-1, 5-ジカルボン酸、ジフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、シス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、シユウ酸、コハク酸、セバチン酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸などの二塩基酸や、これらの二塩基酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩、酸ハライド、アリールエステルなどを挙げることができる。

【0050】本発明の方法で得られる芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は、通常500~100000の範囲である。本発明では、末端ヒドロキシル末端基と末端アリールカーボネート基のモル比が50:50から100:0である芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、溶融状態で多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを製造する。

【0051】本発明における多孔板において孔の形状に特に制限はなく、通常、円状、長円状、三角形、スリット状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。孔の断面積は、通常0.01~100cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0.05~10cm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは0.1~5cm<sup>2</sup>の範囲である。孔と孔との間隔は、孔の中心と中心の間隔で通常1~500mmであり、好ましくは5~100mmである。

【0052】本発明においてガイドとは、断面の外面の平均長さに対する該断面と垂直方向の長さの比率が非常に大きい材料を指すものである。該比率に特に制限はないが、通常10~100000の範囲であり、好ましくは50~100000の範囲である。断面の形状に特に制限はなく、通常、円状、長円状、三角形、四角形状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。断面の形状は長さ方向に同一であっても良いし異なってもかまわない。また、ガイドは中空状のものであっても良い。ガイドは、針金状等の単一のものであっても良いが、張り合わせる等の方法によって複数組み合わせたものであってもかまわない。ガイドの表面は平滑であっても凹凸があるものであっても良く、部分的に突起等を有するものであってもかまわない。ガイドの材質に特に制限はないが、通常、ステンレススチール製、カーボンスチール製、ハステロイ製、ニッケル製、チタン製、クロム製、及びその他の合金製等の金属や、耐熱性の高いポリマー材料等の中から選ばれる。また、ワイヤの表面は、メッキ、ライニング、不働態処理、酸洗淨、フェノール洗淨等必要に応じて種々の処理がなされてもかまわない。

【0053】ガイドは、多孔板の孔に直接接続していても良いし、孔から離れていても良い。好ましい具体例としては、多孔板の各孔の中心部付近に各ガイドが貫通して接続しているもの、多孔板の各孔の外周部分にガイドが接続しているもの等が挙げられる。ガイドの下端は、重合器のボトム液面に接していても良いし、離れていても構わない。

【0054】この多孔板を通して該芳香族ポリカーボネートプレポリマーの溶融物をガイドに沿わせて落下させる方法としては、ポンプまたは自重で落下させる方法、またはポンプなどを使って加圧することにより、多孔板から該プレポリマー溶融物を押し出す等の方法が挙げられる。孔の数に特に制限はなく、反応温度や圧力などの条件、触媒の量、重合させる分子量の範囲等によっても異なるが、通常ポリマーを例えば100kg/hに製造する際、10~10<sup>3</sup>個の孔が必要である。

【0055】孔を通過後、ガイドに沿わせて落下させる高さは、好ましくは0.3~50mであり、さらに好ましくは0.5~20mである。孔を通過後の流速は、芳香族ポリカーボネートの分子量によっても異なるが通常、孔1個当たり、10<sup>-3</sup>~10<sup>3</sup>リットル/h

り、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-1}$ リットル/ｈr、特に好ましくは、 $0.1 \sim 50$ リットル/ｈrの範囲である。

【0056】ガイドに沿わせて落下させるのに要する時間に特に制限はないが、通常 $0.01$ 秒 $\sim 10$ 時間の範囲である。本発明において、ガイドに沿わせて落下させた後の重合物は、そのまま液溜部に落下させてもよく、また巻き取り器等で強制的に液溜部に取り込んでも良い。さらに、ガイドに沿わせて落下させた後の重合物はそのまま抜き出されても構わないが、循環させて、再びガイドに沿わせて落下させながら重合させるのも好ましい方法である。この場合、ガイドに沿わせて落下させた後の液溜部や循環ライン等で重合反応に必要な反応時間に応じて滞留時間を長くすることができる。また、落下させながら循環を行うことにより単位時間に形成し得る新規な液表面積が大きく取れるため、所望の分子量まで充分重合を進行させる事が容易となる。

【0057】濡れ壁式重合器のように、管の内壁をポリマーを落下させながら重合させる場合は、ポリカーボネートのような高粘度ポリマーの場合膜厚が厚くなり、芳香族モノヒドロキシ化合物等を蒸発させる面積が管の内表面積より小さくなるという不利を生ずるが、ガイドに沿わせて落下させながら重合する方法の場合、膜厚が厚くなると共に蒸発面積は通常ガイドの表面積より大きくなるため、重合速度を高める上で有利である。このことも本発明の特徴である。

【0058】本発明の好ましい態様として、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを連続的に供給し、溶融状態で多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させ、落下させた重合体の一部は循環させて再びガイドに沿わせて落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出す方法が挙げられる。この際、多孔板が低粘度物等で汚染されず長期間安定に運転できる事が本発明の大きな利点の一つである。

【0059】本発明において、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを反応させて芳香族ポリカーボネートを製造するに当たり、反応の温度は、通常 $50 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 290^{\circ}\text{C}$ の温度の範囲で選ばれる。反応の進行にともなう、芳香族モノヒドロキシ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去する事によって反応速度が高められる。従って、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなど反応に影響を及ぼさない不活性ガスを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法などが好ましく用いられる。好ましい反応圧力は、製造する芳香族ポリカーボネートの分子量によっても異なり、数平均分子量が $1000$ 以下の範囲では、 $50 \text{ mmHg} \sim$ 常圧の範囲が好ましく、数平均分子量が $1000 \sim 2000$ の範囲では、 $3 \text{ mmHg} \sim 80 \text{ mmHg}$ の範囲が好ましく、数平均分子量が $2000$ 以上の範囲では、 $20 \text{ mm}$

$\text{Hg}$ 以下、特に $10 \text{ mmHg}$ 以下が好ましい。

【0060】特に好ましい方法は、減圧下で、かつ前述した不活性ガスを導入しながら反応を行う方法である。この方法により、気流の乱れによって近隣の糸条同士が接触集合する等の不都合もなく、効率的に重合度を高める事ができるのである。溶融重合反応は、触媒を加えずに実施する事ができるが、重合速度を高めるため、必要に応じて触媒の存在下で行われる。重合触媒としては、この分野で用いられているものであれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水素化合物類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、 $\text{LiO}-\text{Ar}-\text{OLi}$ 、 $\text{NaO}-\text{Ar}-\text{ONa}$ （Arはアリール基）などのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{NB}(\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6)$ または $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{PB}(\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6)$ で表されるアンモニウムボレート類またはホスホニウムボレート類（ $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ は前記3の説明通り）などのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニルエチルエトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸塩、鉛及び有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酢酸アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドなどのチタンの化合物類；酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムの

アルコキシンド又はアリーロキシンド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウムの化合物類などの触媒を挙げる事ができる。

【0051】触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だけで用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、通常 $10^{-2}$ ～1重量%、好ましくは $10^{-2}$ ～ $10^{-1}$ 重量%の範囲で選ばれる。本発明で用いる好ましい重合器の一例を、図に基づき説明する。

【0062】図1及び図2は、本発明の方法を達成する重合器の具体例である。図1では、芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、原料供給口1より供給され、多孔板3を通過して重合器内部に導入されガイド4に沿って落下する。重合器内部は、所定の圧力にコントロールされており、重合体から留出した芳香族モノヒドロキシ化合物などや、必要に応じてガス供給口5より導入される窒素等の不活性ガスなどはベント口6より排出される。重合体は、排出ポンプ8により排出口9から排出される。重合器本体10などはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

【0063】また、図2では、芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、原料供給口1より循環ライン2に供給され、多孔板3を通過して重合器内部に導入されガイド4に沿って落下する。重合器内部は、所定の圧力にコントロールされており、重合体から留出した芳香族モノヒドロキシ化合物などや、必要に応じてガス供給口5より導入される窒素等の不活性ガスなどはベント口6より排出される。重合器ボトムに達した重合体は循環ポンプ7を備えた循環ライン2を通じて、多孔板3から再び重合器内部に供給される。所定の分子量に達した重合体は、排出ポンプ8により排出口9から排出される。重合器本体10や循環ライン2などはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

【0064】図2の重合器をバッチ式に用いる場合には、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを原料供給口1から全て供給した後重合を行い、所定の重合度に達した後排出口9より抜き出される。連続式に用いる場合には、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを原料供給口1から連続的に供給し、重合器内の重合体量を一定に保つようにコントロールしながら所定の分子量に達したポリマーを排出口9より連続的に抜き出す。

【0065】本発明の方法に用いる重合器は、重合器ボトムに攪拌器などを備えることも可能であるが特に必要ではない。従って、重合器本体での回転駆動部をなくす事が可能であり、高真空下でも良好にシールされた条件で重合させる事が可能である。循環ラインに備えられた循環ポンプの回転駆動部のシール性は、液ヘッドがあるため重合器本体に回転駆動部がある場合に比べ良好である。

【0066】本発明の方法は、重合器1基で行う事も可能であるが、2基以上で行ってもかまれない。また、1基の重合基を縦型または横型に仕切って、多段の重合器とする事も可能である。本発明において、芳香族ポリカーボネートプレポリマーから芳香族ポリカーボネートまで分子量を高めていく工程を、全て多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させる方法で行う事も可能であるが、他の重合方法と組み合わせて行う事も可能である。例えば、ガイドに沿わせて落下させながら重合させる方式と、攪拌槽型重合器、薄膜式重合器、スクリー型重合器、橋型攪拌重合器等を使って重合させる方法、多孔板から自由に落下させながら重合させる方法等を組み合わせて芳香族ポリカーボネートを製造することも可能である。

【0067】本発明の方法を達成する重合器の材質に特に制限はなく、通常ステンレススチールやニッケル、ガラスライニング等から選ばれる。重合器内側面にスケールが付着するのを防止するため、循環するポリマーの一部で重合器内側面に濡れ壁を形成させるのも本発明の好ましい実施態様の一つである。

【0068】本発明で製造される末端ヒドロキシ基と末端アリールカーボネート基の割合が50:50以上100:0以下の範囲である芳香族ポリカーボネートは、より反応性の高い末端基を多く持つことができるため、末端変換などの方法により、他の樹脂とアロイを形成するのに適した末端とすることができ、つまり、他樹脂との相溶性を良くすることができ、良好な物性のアロイを実現するために有用である。本発明で製造される芳香族ポリカーボネートとのポリマーアロイに適した樹脂の例としては、ポリスチレン、ABS、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンエーテルなどが挙げられる。

【0069】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を挙げて説明する。なお、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した数平均分子量（以下、 $M_n$ と略す。）である。プレポリマー中の末端基の割合は、高速液体クロマトグラフィーによる分析またはNMRによる分析で求めた。カラーは、CIELAB法により試験片厚み3、2 mmで測定し、黄色度を $b^*$ 値で示した。

【0070】

【実施例1】

（1）芳香族ポリカーボネートプレポリマーの製造  
ビスフェノールA 52、5 kgとジフェニルカーボネート50、0 kgを、ガス導入口、ガス排出口を備えたガラスライニング製の200リットル重合器に仕込み、180℃まで昇温して溶融し、減圧下で脱気した後、3時間かけて230℃に昇温した。昇温中はN<sub>2</sub>を流し、留

出フェノールを系外に除去した。その後、N<sub>2</sub>フローを停止し、段階的に減圧し、2時間後に1mmHg圧に到達するようにした。この間副生してくるフェノール及びジフェニルカーボネートは系外へ連続的に除去した。さらに、1mmHg圧の減圧下で2時間反応させて、数平均分子量が3600、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比が62/38の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。

## (2) 芳香族ポリカーボネートの製造

図1に示すような重合器を用いて反応を行った。この重合器は、孔径7.5mmの孔を50個有する多孔板を備えており、多孔板の各孔の中心部付近に1mm径のSUS316L製ワイヤ状ガイドが貫通して設置されている。ガイドに沿わせて落下させる高さは4mである。この重合器に、(1)で製造した芳香族ポリカーボネートプレポリマーを5リットル/hで供給しながら、反応温度250℃、反応圧力0.9mmHg、窒素ガス流量2リットル/hの条件で、反応を行った。その結果、Mn4000、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比が64/36の無色透明な芳香族ポリ

カーボネート(b'値 3.2)が得られた。

【0071】

【実施例2】図2に示すような重合器を用いて反応を行った。この重合器は、孔径7.5mmの孔を50個有する多孔板を備えており、多孔板の各孔の中心部付近に1mm径のSUS316L製ワイヤ状ガイドが貫通して設置されている。ガイドに沿わせて落下させる高さは4mである。この重合器に、実施例1で製造したのと同様の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを15リットル仕込み、反応温度247℃、反応圧力0.8mmHg、循環流量30リットル/h、窒素ガス流量1リットル/hの条件で3時間バッチ反応を行った。その結果、Mn9200、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比が78/22の無色透明な芳香族ポリ

カーボネート(b'値 3.3)が得られた。

【0072】

【実施例3】実施例2と同様の装置を用いて、実施例1で製造したのと同様の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを15リットルあらかじめ仕込み、この仕込んだものと同様の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを4リットル/hで供給し、液レベルを一定に保ちながら、反応温度255℃、反応圧力0.5mmHg、循環流量30リットル/h、窒素ガス流量1リットル/hの条件で、500時間連続で重合反応を行った。結果をまとめて表1に示す。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

【0073】

【実施例4~7】実施例3と同様な方法で、重合条件を種々変化させて重合を行った。結果をまとめて、表1に示す。いずれも、重合終了後、多孔板への低重合物等の

付着は全く見られなかった。

【0074】

【実施例8~12】ガイドに沿わせて落下させる高さを0.2m、0.3m、1m、2m、8mに変えた以外は実施例2と全く同様の装置を用いて、実施例5と全て同一の条件で500時間連続で重合反応を行った。結果を表2に示す。いずれの場合も重合終了後、多孔板への低重合物の付着は全く見られなかった。

【0075】

【実施例13】多孔板が孔径4.4mmの孔を110個有しており、多孔板の各孔に2mm径のSUS316L製ワイヤ状ガイドが設置されている以外は、実施例2と全く同様の装置を用いて、実施例5と全て同一の条件で重合反応を行った。100時間後、200時間後、300時間後、400時間後及び500時間後に、重合器から連続的に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり(b'値 3.4)、Mnはそれぞれ14100、14000、14200、14100、14200で安定であった。また、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比は94/6でほぼ一定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

【0076】

【実施例14】多孔板が幅4mm長さ10mmの長方形の孔を50個有しており、多孔板の各孔に、幅8mm、厚さ1mmのSUS316L製平板状ガイドが設置されている以外は、実施例2と全く同様の装置を用いて、実施例5と全て同一の条件で重合反応を行った。100時間後、200時間後、300時間後、400時間後及び500時間後に、重合器から連続的に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり(b'値 3.3)、Mnはそれぞれ12000、12100、12100、12000、12100で安定であった。また、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比は90/10でほぼ一定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

【0077】

【実施例15】

(1) 芳香族ポリカーボネートプレポリマーの製造  
ビスフェノールA52、5kgとジフェニルカーボネート50、0kgを、ガス導入口、ガス排出口を備えたガラスライニング製の200リットル重合器に仕込み、180℃まで昇温して溶融し、減圧下で脱気した後、3時間かけて230℃に昇温した。昇温中はN<sub>2</sub>を流し、溜出フェノールを系外に除去した。その後、N<sub>2</sub>フローを停止し、段階的に減圧し、1時間後に40mmHg圧に到達するようにした。この間副生してくるフェノール及びジフェニルカーボネートは系外へ連続的に除去した。さらに、40mmHg圧の減圧下で1時間反応させて、

数平均分子量が1000、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比が54/46の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。

## (2) 芳香族ポリカーボネートの製造

本実施例(1)で製造した芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いる以外は、実施例5と全く同様にして重合反応を行った結果、500時間後に重合器から抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートは無色透明であり、 $(b^*$  値 3.3)、 $M_n$ は8900、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比が89/11であった。

## 【0078】

### 【実施例16】

#### (1) 芳香族ポリカーボネートプレポリマーの製造

水酸化ナトリウム62.8kgを水800kgに溶解した水溶液、ビスフェノールA137kg、塩化メチレン400リットル、及びフェノール1.5kgを混合して乳濁液とし、これに、10~20℃でかき混ぜながらホスゲン55.0kgを徐々に1時間かけて吹き込んで反応させた。その後、この反応液に、トリエチルアミン0.13kgを加え1時間撹拌した。分液して得られるプレポリマーの塩化メチレン溶液に、水酸化ナトリウム溶液を加え、残存するクロロホルムを分解してフェノール基に変換した。その後、リン酸で中和し、十分水洗した。次に、プレポリマーの塩化メチレン溶液中の塩化メチレンを留去し、さらに真空乾燥機で一晩乾燥して、数平均分子量2100、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比が57/43の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。また、このプレポリマーの元素分析(高圧差滴定法及び原子吸光法)を行ったが、塩素化合物は検出できなかった。

#### (2) 芳香族ポリカーボネートの製造

本実施例(1)で製造した芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いる以外は、実施例7と全く同様にして重合反応を行った結果、500時間後に重合器から抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートは無色透明であり、 $(b^*$  値 3.4)、 $M_n$ は7900、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比が76/

24であった。

## 【0079】

【比較例1】多孔板型重合器の代わりに、横型二軸撹拌型重合器を用いて実施例7と全く同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。但し、横型二軸撹拌型重合器は、内容積は30リットル、 $L/D=5$ で、回転直径140mmの二軸の撹拌羽根を有しており、反応温度250℃、反応圧力0.3mmHg、内容積10リットル、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの供給流量は2リットル/hの条件とした。この運転条件で500時間連続で重合反応を行った結果、100時間後、200時間後、300時間後、400時間後及び500時間後に、重合器から連続に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートの $b^*$  値はそれぞれ4.8、4.7、4.8、4.9、5.0であり、 $M_n$ はそれぞれ7900、8000、8100、8100、8000であった。また、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比は75/25でほぼ一定であった。このときの分子重量上昇速度は、実施例7の約1/2であった。

## 【0080】

【実施例17】ビスフェノールAのかわりに1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルクロロヘキサン70kgを用いる以外は、実施例1と全く同様に芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、実施例6と全く同様に重合反応を行ったところ、同様の条件で反応を行ったところ、 $M_n$ 11300、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比が85/15の無色透明な芳香族ポリカーボネート( $b^*$  値 3.4)が得られた。

## 【0081】

【実施例19~22】ビスフェノールAとジフェニルカーボネートと、種々の芳香族ジヒドロキシ化合物より製造した、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、実施例6と全く同様に重合反応を行った。結果をまとめて表3に示す。

## 【0082】

【表1】

			実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
仕込み材料の量 (g)			15	30	20	20	10
供給力の流速 (g/hr)			4	10	3	2	2
反応温度 (°C)			255	270	280	280	250
反応圧力 (mmHg)			0.5	0.5	0.4	0.3	0.3
原料ガスの量 (g/hr)			2	1	1	0	0
後処理量 (g/hr)			30	40	20	0	20
実施例	100hr	Mn	9800	10200	12000	11000	11000
		OH%	83	84	80	80	88
		b* 値	3.3	3.3	3.4	3.4	3.3
	300hr	Mn	10000	10300	12500	11500	11100
		OH%	83	85	80	88	88
		b* 値	3.3	3.3	3.4	3.4	3.3
	300hr	Mn	10000	10300	12000	11500	11000
		OH%	82	84	80	88	88
		b* 値	3.3	3.3	3.4	3.3	3.2
	400hr	Mn	9900	10400	12500	11800	11050
		OH%	83	85	80	88	88
		b* 値	3.3	3.3	3.4	3.3	3.3
	500hr	Mn	10000	10300	12500	11500	11100
		OH%	83	85	80	88	87
		b* 値	3.3	3.3	3.4	3.4	3.2

\*) OH%とは、末端セル数に対する末端ヒドロキシル基のセル%である。

【0083】

【0084】

【表2】

30 【表3】

実施例	落下させる高さ (m)	芳香族ポリカーボネート (500hr後)		
		b* 値	Mn	OH%
8	0.2	3.3	9700	72
9	0.5	3.3	9800	82
10	1	3.3	11500	87
11	2	3.3	11800	88
12	3	3.4	12500	90

\*) OH%とは、末端セル数に対する末端ヒドロキシル基のセル%である。

実施例	芳香族ポリカーボネートプレポリマー				芳香族ポリカーボネート		
	ジヒドロキシアール化合物(A)	(A) 3:1 (モル比) / (22:1-8 A 3:1 (モル比))	OH <sup>*</sup> 当量比	数平均分子重	M <sub>n</sub>	η <sup>*</sup> (dl/g)	OH <sup>*</sup> 当量比
19		10/00	60/40	3200	10100	3.5	92/18
20		15/85	65/35	3600	10500	3.0	92/8
21		5/95	50/50	4200	11300	3.4	92/47
22		30/70	85/15	3900	11700	3.4	92/7

\* ) OH<sup>\*</sup> は、末端ヒドロキシル基/末端フェニルカーボネート基のモル比を表す。

【0085】

【発明の効果】 溶液重合法により多くの末端ヒドロキシル基を有する芳香族ポリカーボネートを製造するに際し、高真空下でのシール性に優れ、かつメンテナンスも容易な装置で、長期間安定に、着色のない高品質な芳香族ポリカーボネートを、高い重合速度で製造する事ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明で用いる重合器の一例を示す模式図である。

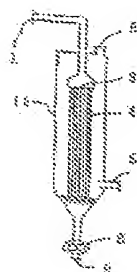
【図2】 本発明で用いる重合器の一例を示す模式図である。

\*

\*【符号の説明】

- |    |       |       |
|----|-------|-------|
| 1  | 原料供給口 |       |
| 20 | 2     | 循環ライン |
| 3  | 多孔板   |       |
| 4  | ガイド   |       |
| 5  | ガス供給口 |       |
| 6  | ベント口  |       |
| 7  | 循環ポンプ |       |
| 8  | 排出ポンプ |       |
| 9  | 排出口   |       |
| 10 | 重合器本体 |       |

【図1】



【図2】

